

09/890366

PCT/ER 0/00049

P.C./E	REC'D 2. 03 6 FEB 2000
WIPO	PCT

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

3
10-25-01

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 1999년 특허출원 제2613호
Application Number

출원년월일 : 1999년 1월 27일
Date of Application

PRIORITY
DOCUMENT

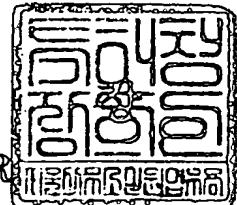
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

출원인 : 최만수
Applicant(s)

1999년 11월 18일



특허청
COMMISSIONER



【서류명】	출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	8
【제출일자】	1999.01.27
【국제특허분류】	B32B
【발명의 명칭】	화염과 레이저를 이용한 미세입자 제조방법 및 미세입자 증착방법
【발명의 영문명칭】	Method for manufacturing fine particles and depositing there of using flame and laser beam
【출원인】	
【성명】	최만수
【출원인코드】	4-1995-102933-1
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【대리인】	
【성명】	권석홍
【대리인코드】	9-1998-000117-4
【대리인】	
【성명】	이상용
【대리인코드】	9-1998-000451-0
【발명자】	
【성명】	최만수
【출원인코드】	4-1995-102933-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이동근
【성명의 영문표기】	LEE,Dong Geun
【주민등록번호】	681122-1122412
【우편번호】	427-010
【주소】	경기도 과천시 중앙동 71 주공아파트 1101동 301호
【국적】	KR
【실사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
이영필 (인) 대리인
권석희 (인) 대리인
이상용 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【기산출원료】 14 면 14,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 3 항 205,000 원

【합계】 248,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)-1통 2. 위임장-1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 금속미세분말, 유리미세분말 및 복합체 미세분말을 포함하는 미세입자를 제조하는 방법에 있어서, 화염을 형성하는 버너로 반응물질들을 공급하는 단계; 공급된 반응물질들이 상기 버너에 의해 형성된 화염내에서 입자를 생성하는 단계; 및 상기 화염내에서 생성된 입자에 적어도 하나의 레이저 빔을 조사하여 가열 및 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세입자 제조방법을 개시한다.

【대표도】

도 4

【명세서】

【발명의 명칭】

화염과 레이저를 이용한 미세입자 제조방법 및 미세입자 증착방법{method for manufacturing fine particles and depositing thereof using flame and laser beam}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 일반적인 미세입자 제조장치의 구성을 개략적으로 나타낸 도면,

도 2a 및 도 2b는 도 1의 화염내에서 입자가 성장하는 메카니즘을 개념적으로 나타낸 도면,

도 3은 입자의 성장을 제어하기 위한 종래의 미세입자 제조방법의 일 예를 설명하기 위한 도면,

도 4는 입자의 성장을 제어하기 위한 종래의 미세입자 제조방법의 또 다른 예를 설명하기 위한 도면

도 5는 본 발명에 따른 미세입자 제조방법의 메카니즘을 도식적으로 나타낸 도면,
도 6a 내지 6c 본 발명에 따른 미세입자 제조방법을 수행하기 위한 장치에 채용될 수 있는 레이저 빔의 실시예들을 나타낸 도면,

도 7는 본 발명에 따른 미세입자 제조방법을 실시하기 위한 구체적인 장치의 예를 도시한 도면,

도 8a 및 도 8b는 본 발명에 따른 미세입자 제조방법에 따른 화염내의 온도 분포를 나타낸 도면으로서, 도 8a는 레이저 빔을 조사하지 않은 경우, 도 8b는 레이저 빔을 조사한 경우를 나타낸 도면,

도 9a 및 도 9b는 본 발명에 따른 미세입자 제조방법에 따른 레이저 빔의 조사위치에 따른 산란강도를 나타낸 그래프로서, 도 9a는 소량의 반응물질 이송 가스 유량에 대해, 그리고 도 9b는 다량의 이송가스 유량에 대한 그래프,

도 10a 내지 10c는 본 발명에 따른 미세입자 제조방법에 따른 레이저 빔의 조사위치가 6mm인 경우, 소량의 반응물질 이송가스 유량에 대해 투과전자현미경 사진을 나타낸 도면으로서, 도 10a는 레이저 빔을 조사하지 않은 경우, 도 10b는 760W의 레이저 빔을 조사한 경우, 도 10c는 1629W의 레이저 빔을 조사한 경우를 각각 나타낸다.

도 11a 내지 11c 본 발명에 따른 미세입자 제조방법에 따른 레이저 빔의 조사위치가 12mm인 경우, 소량의 반응물질 이송가스 유량에 대해 투과전자현미경 사진을 나타낸 도면으로서, 도 11a는 레이저 빔을 조사하지 않은 경우, 도 11b는 556W의 레이저 빔을 조사한 경우, 도 11c는 1170W의 레이저 빔을 조사한 경우를 각각 나타낸다.

도 12a 내지 도 12c는 본 발명에 따른 미세입자 제조방법에 따른 레이저 빔의 조사위치가 18mm인 경우, 소량의 반응물질 이송가스 유량에 대해 투과전자현미경 사진을 나타낸 도면으로서, 도 12a는 레이저 빔을 조사하지 않은 경우, 도 12b는 760W의 레이저 빔을 조사한 경우, 도 12c는 1808W의 레이저 빔을 조사한 경우를 각각 나타낸다.

도 13a 내지 도 13c은 본 발명에 따른 미세입자 제조방법에 따른 레이저 빔의 조사위치가 15mm인 경우, 다량의 반응물질 이송가스 유량에 대해 투과전자현미경 사진을 나타낸 도면으로서, 도 12a는 레이저 빔을 조사하지 않은 경우, 도 12b는 259W의 레이저 빔을 조사한 경우, 도 12c는 1136W의 레이저 빔을 조사한 경우를 각각 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<14> 본 발명은 화염을 이용하여 세라믹 입자, 금속입자, 유리입자, 또한 복합체 (composite) 입자 등을 제조하거나 그러한 입자를 생성시켜 실리카봉 또는 웨이퍼 등에 증착시키는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 화염내에서 생성된 미세입자의 크기 및 형상을 레이저를 이용하여 제어하는 방법에 관한 것이다.

<15> 화염내에서 입자를 생성하여 성장시키는 화염 가수분해 증착(Flame hydrolysis deposition; FHD)을 위한 개략적인 장치를 도1에 나타내었다. 도면을 참조하면 각각의 반응물질이 담긴 용기(1a,1b)내에 예컨대, N₂와 같은 가스를 불어넣어 이를 버너(4)로 이송한다. 상기 버너(4)로 이송된 반응물질들은 H₂와 같은 연료의 연소로 생성된 화염(5)내로 방사되어 입자(6)를 생성한다. 상기 가스들이 담긴 용기와 버너 등은 도판으로 연결되어 있으며 그 유동 경로 상에는 빨브(3)와 유량 조절기(mass flow controller; MFC)(2)가 설치된다.

<16> 본 장치에 사용되는 반응물질들은 제조하고자 하는 물질에 따라 달라지며, 복수의 반응물질을 사용하여 다종성분(multi-component)의 복합체 입자를 제조할 수도 있다. 예를 들어, 광도파박막이나 광섬유 모재를 제조할 경우에는 SiCl₄, GeCl₄, POCl₃등의 반응물질이 사용되며 상기 반응물질들은 상온에서 증기압이 낮기 때문에 유량조절기(2)에 의해 정밀하게 유량이 조절된 다음 이송가스를 통하여 버너(4)로 공급된다. 상기 버너(4) 노즐에서 분사된 반응물질은 수소의 연소에 의한 화염(5) 내에서 생성된 H₂O와 반응하여 도 4에 도시

된 바와 같이 SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 등의 입자(6)를 생성하며, 이러한 입자는 타겟 기판(10)에 증착된다.

<17> 광섬유 모재를 제조할 경우, 반응물질 이송가스를 산소로 교체하고 타겟 기판(10) 대신에 실리카 봉(미도시)을 설치하여 약 60rpm정도로 회전시키면서, 버너(4)를 좌우로 왕복 이송시켜 생성된 입자를 부착시키는 소위 외부기상증착(Outside vapor deposition; OVD) 방법이 채용된다. 또한 광도파막 또는 광분할기 등을 제조하는 상기 FHD방법에서는 타겟 기판(10) 대신에 실리콘 웨이퍼(미도시)를 설치하고, 상기 웨이퍼 또는 버너(4)를 2차원적으로 이송시키면서 입자를 부착한다.

<18> 두 경우 모두에 있어서, 최종 제조된 광소자의 광특성 및 모재의 소결(sintering)특성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 부착시의 입자의 크기, 조성 및 형상이다.

<19> 또한, 세라믹 나노입자, 금속나노입자, 복합체나노입자등의 미세 분말 제조후 소결과정을 통하여 박막을 제조할 경우, 집합체(aggregate)의 생성과 불균일한 입자크기분포는 분말의 흐름(flow)과 패킹(packing)에 영향을 끼쳐서 다공성(porous)의 기공(pore)를 형성하게 되고, 이는 기계적 강도와 광특성 및 자기적 특성에 큰 손실로서 작용하게된다. 따라서 여러종류의 미세분말의 제조 및 이러한 미세분말을 이용한 광소자의 제조에 있어서, 품질 및 신뢰성을 높이기 위해서는 입자를 나노미터 사이즈로 가능한 한 작게하면서 균일한 크기분포(monodisperse size distribution)를 가지도록 함과 동시에, 구형의 입자로 제조하는 것이 가장 중요하며, 따라서 이러한 문제를 해결하기 위한 연구들이 논점이 되고 있다.

<20> 현재 여러종류의 미세분말 제조 및 광소자 제조에 사용되는 버너에는 동축류 확산화염버너(coflow diffusion flame burner), 대향류 확산화염버너(counterflow diffusion flame burner), 동축류 예혼합화염버너(coflow premixed flame burner) 등이 있다. 각 버너에

따라 온도분포와 유동조건은 상당히 다르지만 입자 생성 및 성장 메카니즘은 기본적으로 동일하다. 입자의 크기와 형상(morphology)은 화염으로부터 입자로 전달되는 열에 의해 입자가 융합(coalescence)되는 시간과 입자의 수농도에 의한 입자간의 충돌시간의 비에 의해 결정된다[Y. Xiong et al., 1993, J. Aerosol Sci., 24(3), pp. 301–313, S. E. Pratsinis, 1998, Prog. Energy Combust. Sci., 24, pp. 197–219 참조]. 만약 충돌보다 융합이 빨리 일어나는 경우(즉, 화염의 온도가 높을 경우)에는 도 2a에 도시된 바와 같이, 서로 연결된 두 개의 입자가 융합하여 부피가 같은 큰 구형의 입자를 형성한다. 반면에 융합에 비해 충돌이 많이 발생하는 경우에는 도 2b에 도시된 바와 같이, 입자들이 서로 융합되어 구형을 이루지 않고 서로 나뭇가지 모양으로 연결되어 집합체를 형성하게 된다.

<21> 여기서, 도 2b와 같이, 집합체의 부피가 2배로 되는데 소요되는 시간을 특성충돌시간 (characteristic collision time)으로 정의하는데 이는 다음과 같이 식으로 표현된다[R. S. Windeler et al., 1997, Aerosol sci. and Tech., 27, pp.174–190, 참조].

<22> 【수학식 1】

$$\tau_c = 2v^{3/2-2/D_f} \left(\frac{6kT}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2-2/D_f} \left(\frac{d_p}{2} \right)^{6/D_f-1} (\alpha\phi)^{-1}$$

<23> 위식에서 v 는 집합체의 평균부피, k 는 볼츠만(Boltzmann) 상수, d_p 는 한 집합체를 구성하는 개별 기본입자(primary particle)의 직경, ϕ 는 생성된 입자의 부피비(생성된 입자의 부피/화학물질 이송가스 부피), D_f 는 집합체의 프렉탈(fractal) 차원을 나타내는 것으로서 3에 가까울수록 구형에 가까운 밀집된 입자형상을 가리키고 1에 가까울수록 나무가지모양으로 넓게 퍼져있는 형상을 뜻한다. 화염을 이용하여 제조된 집합체의 경우 대략 1.6 – 2.0의 값을 가진다.

<24> 여기서, 생성 입자의 부피비 ϕ 가 증가할수록, 즉 화학물질의 양을 증가하여 입자의 부착률을 높이고자 할 경우에는 충돌시간이 융합시간에 비해 상대적으로 작아져서 집합체간의 충돌로 인한 불가피하게 큰 집합체가 형성된다.

<25> 또한, 두 개의 구형 입자가 완전히 융합하여 도 2a에 도시된 바와 같이 같은 부피의 구형으로 완전히 입자화하는데 소요되는 시간을 특성융합시간 (characteristic coalescence time)으로 정의하는데, 이는 입자의 소결메카니즘에 따라 크게 고상확산(solid state diffusion) 메카니즘과 점성유동(viscous flow) 메카니즘으로 나누어진다. 그 예로 TiO_2 의 경우 고상확산(solid state diffusion)메카니즘에 해당하며, SiO_2 의 경우 점성유동(viscous flow) 메카니즘에 해당한다. SiO_2 에 대한 특성융합시간을 표시하면 다음과 같다 [W. D. Kingery et al., 1976, Introduction to Ceramics, Wiley, New York 참조].

<26> 【수학식 2】

$$\tau_f = 6.5 * 10^{-15} d_p \exp\left(\frac{8.3 * 10^4}{T}\right)$$

<27> 현재 입자크기를 제어하기 위하여 다양한 방법이 시도되고 있다. 그 첫 번째로는 버너로 주입되는 연료, 산화제 그리고 반응물질 이송가스 유량 등을 최적화하는 방법으로서 지금 까지 실제 공정에서 사용되어온 수동적인 방법에 속한다. 그러나, 이같은 방법에 있어서, 동일한 화염온도에서 반응물질 이송가스 유량이 높을 경우에는 기본입자의 크기는 작아지지만 큰 집합체가 구성되고, 반면 낮은 유량에서는 구형의 입자가 형성되지만 그 크기가 100nm 이상으로 커지는 문제점이 있다. 더욱이, 버너로 주입되는 연료와 산화제의 분사위치, 화학물질 이송가스의 분사위치를 조절하더라도 나노미터사이즈의 구형의 독립입자를 제조하는 것은 불가능하다[S.E. Pratsinis et al., 1996, Powder Tech., 86, pp.87 참조]

<28> 입자크기를 제어하는 두 번째 방법은 도 3에 도시된 바와 같이 생성된 입자에 직접적인 힘을 가하여 충돌을 억제함으로써 입자크기를 줄이는 능동적인 방법이다. 즉, 버너(4)의 화염으로부터 생성된 입자는 대전되어 하전량을 띠고 있다. 따라서, 화염 양측에 설치된 전극(11a,11b)에 의해 강한 직류(DC) 전기장을 가하면 양 또는 음으로 대전된 입자는 전기장에 의해 양 전극쪽으로 이동한다. 따라서 화염내부의 고온영역에서 입자의 잔류시간은 줄어들기 때문에 입자의 융합률이 낮아지므로 기본입자의 크기가 작아지게 되는 것이다. 또한 입자들이 화염으로부터 양 전극쪽으로 이동함으로써 화염내부의 입자의 수농도가 작아지기 때문에 그만큼 입자간 충돌률이 낮아지므로 집합체의 크기도 작아진다. 이상과 같은 방법은 기본입자의 크기와 집합체의 크기를 모두 작게 하는 장점이 있으나 이 방법 역시 입자가 양쪽 전극으로 이동함에 따른 유동의 교란으로부터 발생되는 난류성분에 의한 충돌은 억제할 수 없다. 따라서 입자의 크기가 줄어들더라도 집합체의 형성을 피할 수는 없고, 더욱이 생성된 입자가 전극에 부착됨으로써 입자부착률이 낮아지는 한계가 있다[S. Vemury et al., J. Aerosol Sci., 1996, 27, pp.951, Y. Xing et al., 1996, Combustion and Flame, 107, pp.85 참조].

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<29> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 화염을 이용하여 세라믹 미세분말, 금속 미세분말, 유리 미세분말, 복합체 미세분말을 포함하는 미세분말 제조와 그러한 미세분말을 광소자 모재 등을 제조하기 위해 증착시키는데 있어서, 상기 화염내로 레이저를 조사함으로써 기존의 방법에 비해, 나노미터 사이즈의 작은 구형의 입자를 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<30> 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 미세 입자 제조 방법은,

<31> 금속미세분말, 유리미세분말 및 복합체 미세분말을 포함하는 미세입자를 제조하는 방법에 있어서, 화염을 형성하는 버너로 반응물질들을 공급하는 단계; 공급된 반응물질들이 상기 버너에 의해 형성된 화염내에서 입자를 생성하는 단계; 및 상기 화염내에서 생성된 입자에 적어도 하나의 레이저 빔을 조사하여 가열 및 소결하는 단계를 포함한다.

<32> 여기서, 상기 레이저 빔의 파장은 상기 화염내에서 생성된 입자의 주 흡수 파장대와 일치하는 것이 바람직하다.

<33> 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 금속미세분말, 유리미세분말 및 복합체 미세분말을 포함하는 미세입자를 대상 모재에 증착시키는 미세입자 증착방법에 있어서, 화염을 형성하는 버너로 반응물질들을 공급하는 단계; 공급된 반응물질들이 상기 버너에 의해 형성된 화염내에서 입자를 생성하는 단계; 상기 화염내에서 생성된 입자에 적어도 하나의 레이저 빔을 조사하여 가열 및 소결하는 단계; 및 상기 소결된 입자를 상기 모재에 부착하여 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세입자 증착방법이 제공된다.

<34> 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

<35> 본 발명에 따른 미세분말입자 제조방법 및 광소자 모재 제조방법은 도 1에 도시된 통상적인 제조장치를 채용하여 수행될 수 있다. 본 발명의 특징적인 요지는 도 5에 도시된 바와 같이, 버너(4)의 단부 화염(5)내에서 입자(6')가 생성될 때 소정파장의 레이저 빔을 조사하는데 있다.

<36> 본 발명에 따라 미세분말입자 및 광소자 모재를 제조하는 과정은 다음과 같다. 즉, 도

1에 도시된 장치를 사용하여 수소, 산소를 버너(4)로 주입하여 화염(5)을 형성하고 화학반응물질을 질소 또는 산소를 이용하여 버너(4) 중심부에서 분사한다. 그러면, 화염 내부로 분사된 기상의 화학물질은 버너 표면 근처에서 반응하여 0.5 nm 정도의 입자핵(6')을 형성한다. 이러한 입자핵은 화염을 따라 이동하면서 상호 충돌에 의해 아주 작은 크기의 집합체(cluster)를 형성한다. 이 단계에서, 생성된 입자의 주 흡수파장대와 가까운 파장을 가지는 레이저 빔을 적절한 파워로 조사하면 입자의 온도가 급격히 증가하여 작은 크기의 집합체가 완전 융합되어 5-10nm 정도의 작은 구형 입자(6')로 변화된다. 따라서, 구형의 미세 분말 입자를 제조할 수 있다.

<37> 전술한 식에 따르면, 입자간 충돌시간은 온도증가에 따라 온도의 $-1/2$ 승으로 감소하지만 융합시간은 온도에 따라 지수함수적으로 훨씬 빨리 감소함에 주목할 필요가 있다. 따라서, 화염내에서 입자가 잘 흡수하는 파장대의 레이저를 입자생성 초기단계의 작은 크기의 집합체에 조사함으로써 입자의 온도를 급격히 상승시키면, 입자의 융합이 지배적으로 일어나 작은 구형의 입자가 생성될 수 있는 것이다.

<38> 이렇게 생성된 미세분말입자로 광섬유 모재를 제조할 경우에는, 예컨대, 실리카 봉을 버너(4) 표면으로부터 10-20cm 떨어진 위치에 타겟 기판(10)으로 설치한 후 약 60rpm으로 회전시키면 생성된 10-40 nm 크기의 입자가 증착되는데, 융합되기 전의 집합체에 비하여 구형의 입자는 충돌단면적이 훨씬 작아지므로[S. E. Pratsinis, 1998, Prog. Energy Combust. Sci., 24, pp. 197-219 참조] 화염을 따라 이동하면서 낮은 충돌률을 가지게 된다. 따라서 증착직전의 입자는 레이저를 조사하지 않을 경우(도 4 참조부호6 참조)에 비하여 훨씬 작은 구형의 입자가 된다(도5 참조부호 6' 참조). 이는 충돌률과는 독립적으로 융합률의 조절이 가능함을 의미하며 반응물질 이송가스의 양을 증가하여도 작은 구형의 입자 제

조가 가능하고 증착률의 향상 및 미세분말 또는 광소자의 품질 개선에 크게 기여할 수 있는 방법이 된다. 증착은 버너를 좌우로 약 1m 정도로 15cm/min의 속도로 이송하면서 계속된다.

<39> 두 번째로 광도파로 또는 박막의 제조시에는 실리카 봉 대신 약 12인치 직경의 실리콘 웨이퍼를 설치하고, 웨이퍼를 회전 및 이송시키면서 입자를 증착한다.

<40> 마지막으로, 세라믹, 금속, 복합체 미세분말을 포함하는 분말만을 별도로 제조하고자 하는 경우에는 상기 타겟 기판(10) 대신에 세라믹 필터, 전기집진장치 등을 설치하여 상기 과정에 의해 생성된 입자를 채집한다.

<41> 상기 화염에 대해 레이저를 조사하는 방식은 도 6a 내지 도 6c에 도시된 바와 같이 다양하게 적용될 수 있다. 가장 간단한 단일조사(single incidence) 방법(도 6a)외에도 레이저 조사효과를 높이기 위해 도 6b에 도시된 바와 같이 레이저를 다중조사(multi-incidence)하는 것이 바람직하다. 이 경우, 복수의 레이저 빔을 채용하는 것도 가능하며, 복수의 미러(41,42)를 설치하여 화염을 교차 조사할 수 있도록 할 수 있다. 대안으로서, 도 6c에 도시된 바와 같이 화염과 동축으로 레이저를 조사하는 동축조사(co-axial incidence) 방법도 채용될 수 있다. 상기 도면들에서 미설명된 참조부호 31, 51, 52는 레이저 빔을 집속하기 위한 렌즈, 미러 및 렌즈를 가리킨다.

<42> 다중조사방법은 단일조사방법에 비하여 레이저빔을 입자의 이동에 따라 여러번 조사함으로써 레이저 에너지의 효율적인 사용이 가능하다. 동축조사방법은 버너 내부의 반응물질 이송관을 통하여 레이저빔을 조사함으로써, 입자가 화염을 따라 이동하면서 연속적으로 레이저빔을 흡수하기 때문에 훨씬 낮은 파워의 레이저로도 동일한 효과를 낼 수 있다.

<43> 본 발명의 실제적인 효과를 입증하기 위하여 본 발명자는 다음의 실험을 행하였다.

<44> 실험 예

<45> 실험에 사용된 반응물질 공급장치와 연료유량 조절장치는 도 1에서와 같이 설치하였고, 도 7에 도시된 바와 같이 4개의 스테인레스 관으로 구성된 동축류 확산화염 버너(4) 외부에는 하니콤(honeycomb)(4b)과 같은 화염안정화 장치를 추가로 설치하여 안정된 층류(laminar) 확산화염을 형성하도록 하였다. 상기 버너(4)의 중심부로 노즐(4a)을 통해 $\text{SiCl}_4 + \text{N}_2$ 의 혼합가스를 공급하며, 노즐(4a) 출구에서 생성된 입자로 인해 노즐이 막히는 것을 방지하기 위해 노즐 주위에 형성된 복수의 구멍을 통해 실드(shield)용 질소를 분사하였다.

<46> 도 7에서 61a-61c는 폴라라이저를, 62a-62c는 렌즈를, 82는 레이저 라인 필터를, 63a-63b는 펀홀개구를, 64는 미러를, 91a, 91b는 빔 덤프(beam dump)를 나타낸다.

<47> 또한, 버너(4) 표면으로부터 소정거리 h_L 떨어진 상부에 CO_2 레이저 빔(70)을 조사하고, 그 CO_2 레이저 빔(70) 5mm 상부에는 514nm 파장의 아르곤 이온(Ar^+ ion) 레이저(60)를 설치하여 조사함으로써 입자에 의한 광산란 신호를 광증배관(Photomultiplier tube, PMT)(80)을 통해 컴퓨터(PC)(미도시)로 저장하였다. 또한 열영동을 이용한 채집(thermophoretic sampling)을 통해 투과전자현미경(TEM)으로 입자의 형상과 크기를 관찰하여 광산란강도와 비교하여 CO_2 레이저의 조사가 화염중 생성된 입자의 성장 제어에 얼마나 효과적인가를 측정하였다. 아르곤 이온 레이저(60)는 버너(4) 표면으로부터 h_p 거리(채집위치)만큼 상부에 설치되고, CO_2 레이저빔(70)보다 5mm 높게 설치되어 있다.

<48> 집합체 형상을 가지는 입자에 대하여 한방향에서 측정한 산란강도는 수학식 3에 비례

한다[R. A. Dobbins et al., 1991, Applied Optics, 30(33), pp. 4747-4754 참조].

<49> 【수학식 3】

$$N\bar{n}^2 x_p^6 f(q^2 \bar{R}_g^2)$$

<50> 여기서 N 은 집합체의 수, n 은 기본입자의 수, x_p 는 $\pi d_p / \lambda$ 로 조사한 빛의 파장에 대한 기본입자의 직경비, 그리고 R_g 는 집합체의 회전반경으로 기본입자들이 집합체의 중심으로부터 얼마나 떨어져 있는가를 나타낸다. 따라서 산란강도는 기본입자 직경의 6승으로, 그리고 집합체수에 비례하여 커진다. 그러므로, 측정된 산란강도의 크기에 따라 입자의 수 농도가 크게 변화하지 않는다는 가정하에서 입자의 크기변화를 정성적으로 예측할 수 있다. 또한 열영동을 이용하여 화염내의 국소지점에서 입자들을 채집하여 투과전자현미경으로 확인하면 입자의 크기 및 형상의 변화를 정량적으로 파악할 수 있다.

<51> CO_2 레이저의 영향을 극대화 하기 위해서는 화염내의 온도변화에 따른 입자의 변화를 먼저 파악하여야 하고 이로부터 레이저의 조사위치를 결정하여야 한다. 화염내의 반경방향 온도분포를 베너표면으로부터 높이를 변화시켜면서 B형 열전대(thermocouple)을 사용하여 측정하였다. 이때, 입자가 생성되면 열전대에 부착되어 온도측정이 불가능하므로, SiCl_4 를 버블링할 때 노즐에서 분사되는 전체유량과 같은 유량으로 질소만을 분사하여, 입자생성 시와 같은 조건에 대하여 측정을 하였다. 상기 열전대 비드의 직경은 0.5mm로 복사와 대류에 의한 보정을 한 화염온도분포를 도 8a에 나타내었다. 베너로부터의 높이가 11mm이하에서 화염중심에서는 낮은 온도를 가지나 화염의 중심에서 약 5mm정도 떨어진 위치에서 2000°C 이상의 높은 온도를 나타내었다. 화염 중심부에서 낮은 온도를 나타내는 것은 생성된 입자가 노즐표면에 부착되는 것을 방지하기 위하여 분사하는 쉴드(shield) 가스에 의한 화염의 냉각효과 때문이다. 또한 최대 온도를 나타내는 지점이 베너표면으로부터 멀어질수

록 점차 중심부로 이동하고 17mm이상의 높이에서는 포물선형태의 온도분포를 나타낸다. 이는 산소, 수소화염의 확산에 기인한다. 분사된 SiCl_4 의 화학반응은 온도에 의존하므로 생성된 입자의 분포는 화염내의 온도분포와 유사하고 산란실험을 통하여 광산란신호의 분포의 유사성을 확인하였다.

<52> 도 8b에서는 베너로부터 6mm, 15mm위치에서 각각 CO_2 레이저를 1137W로 조사할 때, CO_2 레이저빔보다 5mm위의 위치인 11mm, 20mm에서 열전대를 이용하여 온도변화를 측정함으로써 CO_2 레이저에 의한 가스가열효과를 나타내었다. 화염내에는 주입된 수소, 산소, 질소, 그리고 수소의 연소로 인한 수증기와 중간생성을 등이 존재한다. 수소의 연소로 인한 중간생성을에 의한 레이저빔의 흡수로 가스온도가 약 100°C정도 상승하는 것으로 판단된다. 베너로부터 11mm위치에서, 화염중심부에서는 분사된 질소의 농도가 크고 수소의 확산이 충분히 되지 않은 상태이므로 가스에 의한 레이저의 흡수가 상대적으로 적게되고 온도상승이 40°C정도로 낮았다. SiO_2 의 적외선 흡수 밴드(band)는 455, 1090, 800 cm^{-1} 의 순서로 나타나고[R.A. Nyquist et al., Infrared spectra of inorganic compounds, 4, Academic press, INC., 1997 참조], CO_2 레이저의 주파수는 934 cm^{-1} 이므로 가스에 비해 주파수 일치가 더 잘 이루어지고 입자의 크기 또한 가스분자에 비해 100배이상 크므로 실제 레이저 빔의 흡수양은 입자가 훨씬 크다. 따라서 레이저 빔을 입자에 조사하면 가스온도에 비해 급격한 온도상승이 유발된다.

<53> CO_2 레이저 빔의 강도를 0, 266, 750, 1150, 1490W로 각각 변화시키고, CO_2 레이저 빔의 조사위치(h_L)를 5mm에서 19mm까지 변화시키면서, 화염중심축을 따른 산란강도의 변화를 50sccm의 반응물질 이송가스 유량에 대하여 도 9a에, 그리고 150sccm의 반응물질 이송가스 유량에 대하여 도 9b에서 각각 나타내었다. 그림의 횡축은 광산란강도 측정위

치(hp)를 나타내고, CO_2 레이저는 5mm 낮은 위치에 조사하였다. 도 9a에서 CO_2 레이저를 조사하지 않는 경우(그림에서 $I = 0$), 버너표면으로부터 멀어질수록 산란강도는 증가한다.

<54> 버너표면으로부터 약 14mm까지는 화학반응에 의한 급격한 입자생성과 응집(coagulation)으로 급격히 산란강도가 증가한다. 그러나 그 이상의 높이에서는 완만히 증가한다. 레이저를 조사하면 아주 다른 경향을 보인다.

<55> 버너표면으로부터 9mm높이까지는 화염중심부에서 SiCl_4 의 화학반응이 완전히 일어나지 않기 때문에 CO_2 레이저를 조사하게되면, 도 8b에서 관찰한 레이저에 의한 가스온도상승에 의하여 화학반응이 유발되어 입자가 생성된다. 따라서 5mm 위에서 측정한 산란강도(도 9a에서 $hp \leq 14\text{mm}$) 역시 증가하게된다. CO_2 레이저파워를 증가할수록 입자생성효과도 증가됨을 관찰할 수 있다. 버너표면으로부터 9mm이상, 14mm이하의 높이에서는 화학반응은 종결되었지만 입자의 성장이 급격한 지역이므로 생성된 입자의 충돌과 응집, 응합과정에 의한 집합체가 존재하게 되고 여기에 CO_2 레이저를 조사하면 집합체를 구성하는 기본입자가 흡수하여 서로 소결되어 작은 구형의 입자가 형성된다. 그리고 화염을 따라 이동하면서 충돌단면적의 감소로 인하여 집합체의 형성이 억제된다. 따라서 산란강도(도 9a에서 $14\text{mm} \leq hp \leq 19\text{mm}$) 역시 CO_2 레이저의 파워 증가에 따라 감소하고 14mm높이에서 CO_2 레이저를 조사할 때($hp = 19\text{mm}$) 산란강도의 극소점이 존재함을 알 수 있다.

<56> 15mm이상의 높이에서는 입자의 소결이 종결된 구형의 입자가 형성되고, 여기에 CO_2 레이저를 조사하면, 구형입자의 크기가 집합체의 기본입자에 비해 약 10배 크기 때문에 레이저빔의 흡수율이 훨씬 커지게 된다. 따라서 구형 입자가 증발하며 산란강도 역시 레이저파

워를 증가시킴에 따라 감소하게 된다. 증발된 가스상의 입자가 레이저 빔을 통과한 직후 가스 와의 열교환으로 냉각되어 재응축한다. 재응축시에는 균일핵생성(homogeneous nucleation)에 가깝고 많은 수농도로 인해 집합체의 형성을 피할 수 없다. 반응물질 이송가스의 유량을 150sccm으로 증가하였을 때의 CO_2 레이저에 의한 산란강도의 변화를 높이별로 같은 식으로 도 9b에서 나타내었다.

<57> 도 9a, 9b를 비교하면 반응물질 이송가스의 유량을 증가할수록, CO_2 레이저의 최대영향을 나타내는 조사위치(산란강도의 극소점)가 14mm($h_p = 19\text{mm}$)에서 17mm($h_p = 22\text{mm}$)로 벼너표면에서 멀어진다. 또한 낮은 위치에 레이저 빔을 조사하여 유발된 입자생성효과도 이송가스유량증가에 따라 감소함을 알 수 있다. 본 실험에서 이송가스유량이 변화하여도 입자가 CO_2 레이저빔을 통과하는 시간을 일치하기 위하여, N_2 (이송가스) + SiCl_4 + N_2 (추가가스)의 전체유량을 추가가스의 유량을 조절하여 일정하게 유지하였다. 따라서 입자 및 가스의 속도는 두 경우 모두 거의 같다. 그러나 노즐에서 분사되는 SiCl_4 는 질소에 비해 20배이상 무거운 기체이므로 SiCl_4 의 유량이 커지면 노즐출구에서의 운동량이 커져서 속도의 확산이 지연되므로 중심부에서의 온도가 감소하고 그 결과 화학반응이 느려진다. 또한 SiCl_4 의 유량이 증가할수록 생성된 입자의 수농도가 증가하게 되고 충돌빈도의 증가로 인한 더 작은 기본입자로 이루어진 큰 집합체가 형성된다. 집합체의 소결이 종료되어 구형의 입자로 변화하는 위치 역시 SiCl_4 의 유량의 증가에 따라 더 위쪽으로 이동한다.

<58> 도 9a에서의 산란강도의 극소점의 위치가 SiCl_4 의 유량 증가에 따라 증가하는 것도 같은 이유이다.

<59> 낮은 이송가스 유량에서 도 9a에서 관찰한 낮은 높이에서의 입자생성효과와 산란강도

극소점의 높이에서의 입자소결효과, 높은 위치에서의 입자증발효과를 가시적으로 확인하기 위하여 6, 12, 18mm에서 CO₂ 레이저를 각각 조사할 때 11, 17, 23mm에서 입자를 채집한 후 관찰한 TEM 사진을 도 10a-10c, 도 11a-11c, 도 12a-12c에서 각각 나타내었다.

<60> CO₂ 레이저를 조사하지 않았을 경우($I = 0W$)를 나타낸 도 10a를 참조하면, 채집위치인 11mm에서 거의 가스상으로부터 입자생성이 시작되는 것을 알 수 있으므로 채집위치보다 5mm 아래인 6mm 높이에서는 가스상이 주를 이루게 된다. 여기서 조사한 CO₂ 레이저의 파워를 증가함에 따라 입자가 생성 효과가 커짐을 도 10b, 도 10c를 통하여 확인할 수 있다.

<61> 도 11a 내지 11c에서 볼 수 있듯이 12mm 높이에 CO₂ 레이저를 조사할 때 17mm에서 채집한 결과로부터 레이저 파워를 증가함에 따라 구형을 유지하면서 입자의 크기는 약 110nm에서 50nm로 감소함을 알 수 있고 1170W에서는 도 11c에 도시된 바와 같이 입자의 표면에서 증발 및 재응축의 결과로 입자표면에 5nm정도로 아주 작은 입자들이 부착되어 있음을 알 수 있어서 화염중에 레이저의 조사가 입자크기를 성공적으로 변화시킴을 확인하였다. 반면에, 18mm 높이에서는 완전 소결된 구형의 입자가 존재하므로 레이저를 조사하여도 소결이 일어나지 않고 표면의 증발이 일어날 것이고 도 12a, 12b에서와 같이 레이저파워를 증가하여도 존재하는 구형입자의 크기에는 큰변화를 관찰할 수 없었다.

<62> 도 12c에서와 같이 상당히 높은 파워인 1808W에서는 구형입자는 약간 작아지고 증발과 재응축에 의한 아주 작은 입자로 이루어진 집합체가 많이 존재함을 알 수 있다. 도 13a 내지 13c에서는 이송가스유량이 클 때, 15mm위치에서 CO₂ 레이저 파워를 증가하면서 레이저빔을 조사하고, 20mm위치에서 채집한 결과를 나타내었다. $I = 0W$ 의 경우 완전 소결이 일어나기 직전의 굵은 집합체가 형성되어있다(도 13a). 약 260W의 낮은 레이저 빔을 조

사하여도 집합체의 소결이 이루어져서 완전한 구형의 입자가 형성된다(도 13b). 그리고 레이저 파워를 증가하면 직경이 약 60% 정도 작아지고 여전히 구형을 유지함을 알 수 있다(도 13c). 이는 증착률의 관점에서 보면 상당히 고무적인 결과이다. 반응물질 이송가스를 3배 늘리면 근사적으로 증착률은 선형적으로 증가하는데 이때에도 구형의 작은 입자를 제조하여 부착할 수 있다는 것을 의미하며 본 발명의 목적과 일치한다. 또한 생성된 입자의 흡수파장과 레이저의 주파수를 일치시키면 낮은 출력의 레이저를 사용하여도 큰 효과를 가져올 수 있다.

<63> 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만, 본 발명의 기술적 사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함을 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정은 첨부된 특허 청구 범위에 속함은 당연한 것이다. 즉, 본 발명은 화염 내에서 미세분말 형태의 입자를 만드는 일반적인 공정에 모두 적용가능한 것으로 이해되어야 한다.

【발명의 효과】

<64> 이상과 같이 본 발명의 미세입자 제조방법 및 미세입자 증착방법에 따르면, 화염내에서 생성된 입자에 레이저를 조사하여 입자의 소결을 촉진시킴으로써 나노미터 사이즈의 구형입자를 얻을 수 있고, 이로 인해 제조된 입자 및 그 입자를 사용하여 증착된 박막의 품질이 개선될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

금속미세분말, 유리미세분말 및 복합체 미세분말을 포함하는 미세입자를 제조하는 방법에 있어서,
화염을 형성하는 버너로 반응물질들을 공급하는 단계;
공급된 반응물질들이 상기 버너에 의해 형성된 화염내에서 입자를 생성하는 단계; 및
상기 화염내에서 생성된 입자에 적어도 하나의 레이저 빔을 조사하여 가열 및 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세입자 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,
상기 레이저 빔의 파장은 상기 화염내에서 생성된 입자의 주 흡수 파장대와 일치하는 것을 특징으로 하는 미세입자 제조방법.

【청구항 3】

금속미세분말, 유리미세분말 및 복합체 미세분말을 포함하는 미세입자를 대상 모재에
증착시키는 미세입자 증착방법에 있어서,
화염을 형성하는 버너로 반응물질들을 공급하는 단계;
공급된 반응물질들이 상기 버너에 의해 형성된 화염내에서 입자를 생성하는 단계;
상기 화염내에서 생성된 입자에 적어도 하나의 레이저 빔을 조사하여 가열 및 소결하는 단계; 및

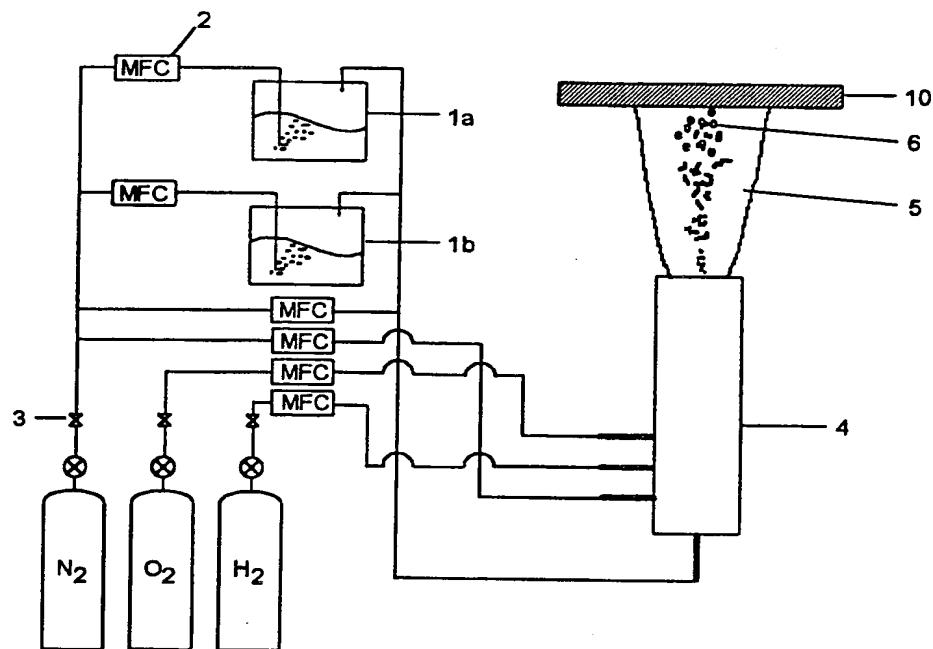
1019990002613

1999/11/19

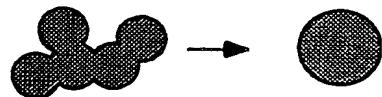
상기 소결된 입자를 상기 모재에 부착하여 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 미세입자 증착방법.

【도면】

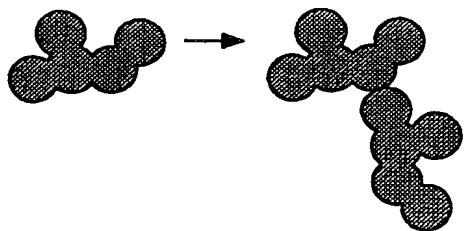
【도 1】



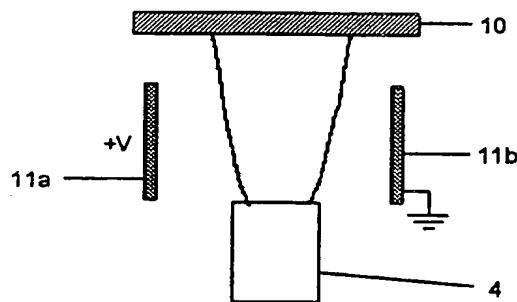
【도 2a】



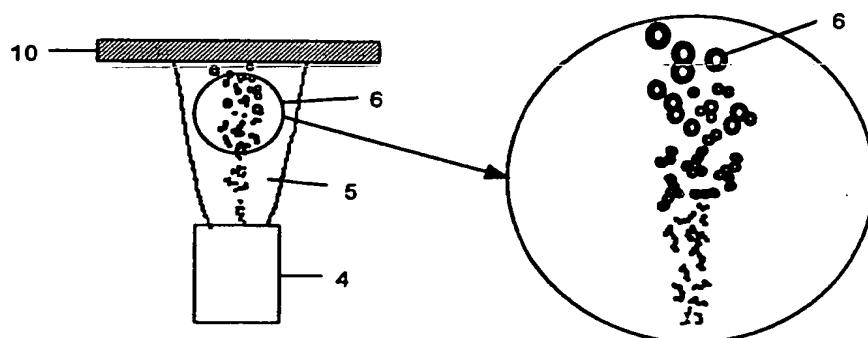
【도 2b】



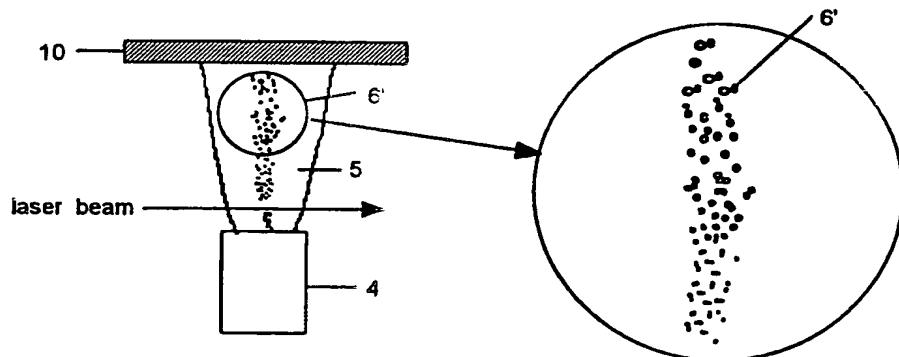
【도 3】



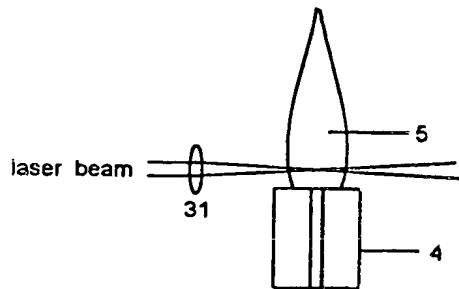
【도 4】



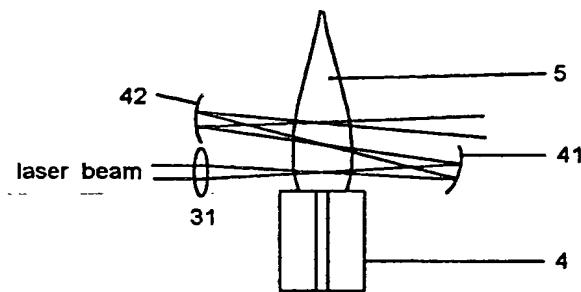
【도 5】



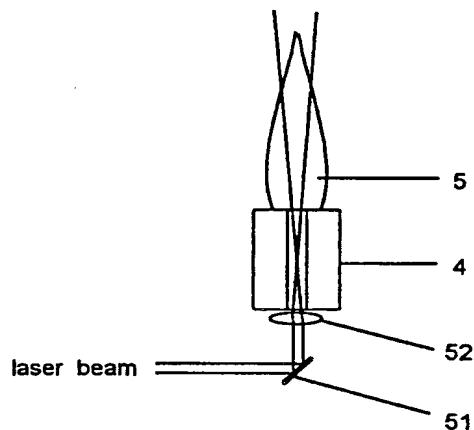
【도 6a】



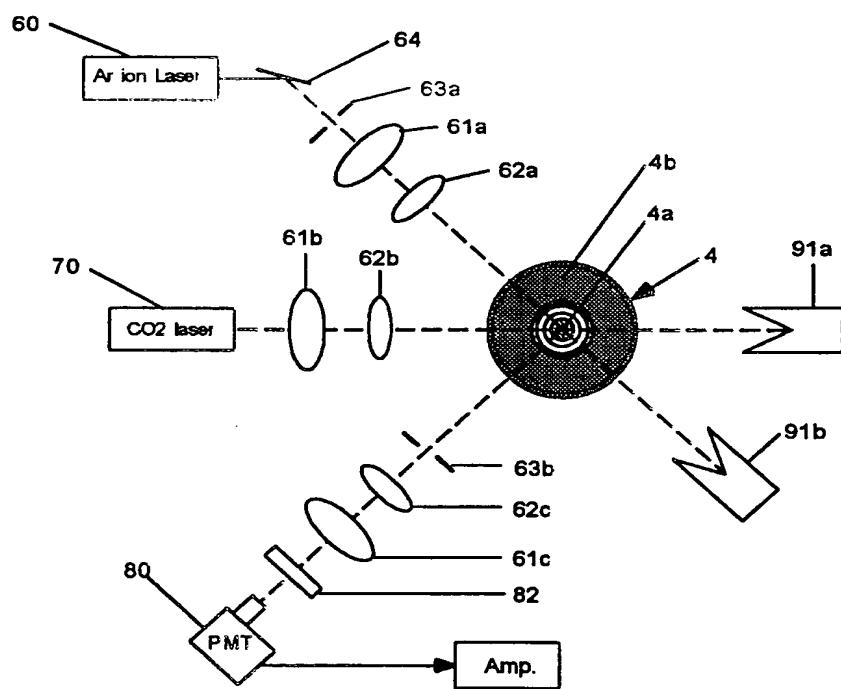
【도 6b】



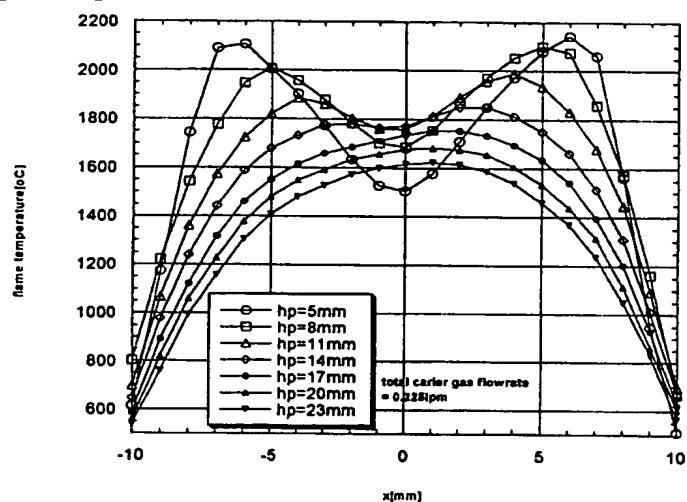
【도 6c】



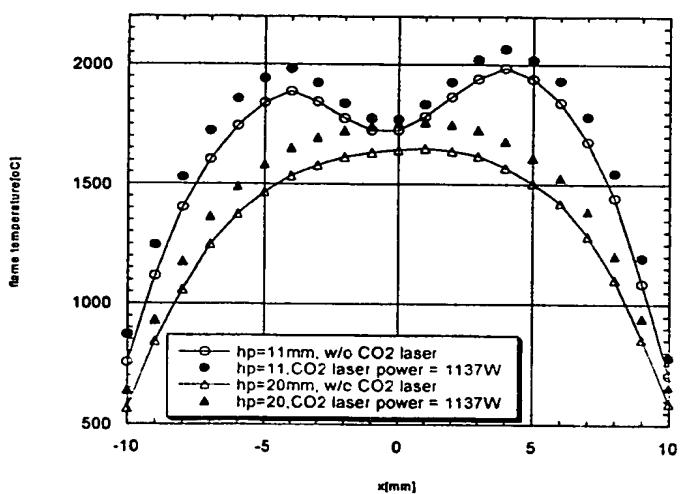
【도 7】



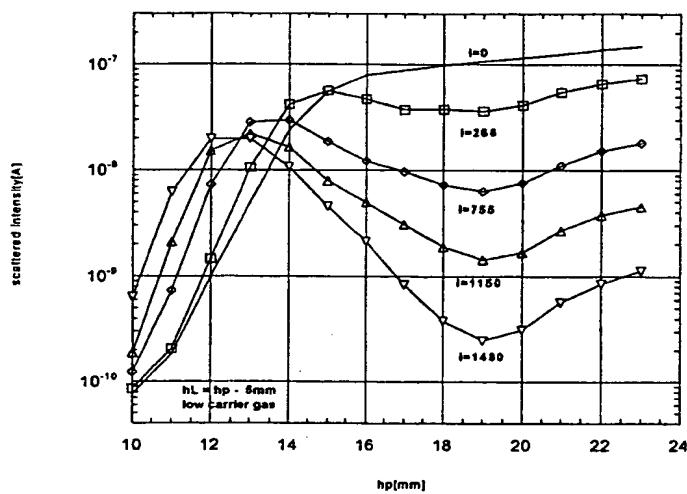
【도 8a】



【도 8b】

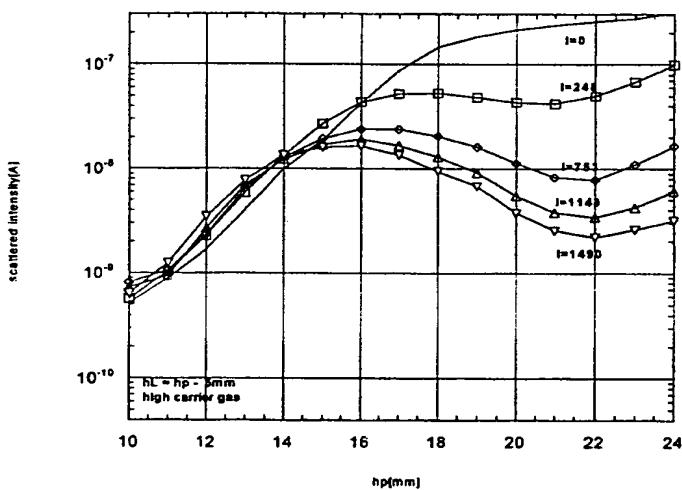


【도 9a】



레이저 조사위치(h_L)는 산란강도측정지점(h_p)에서 5mm 하단지점

【도 9b】

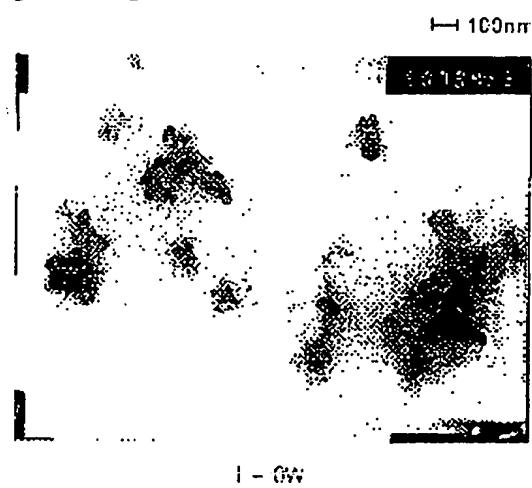


레이저 조사위치(h_L)는 산란강도측정지점(h_p)에서 5mm 하단지점

1019990002613

1999/11/19

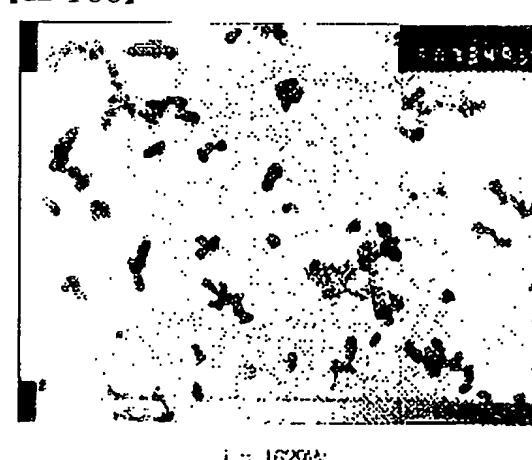
【도 10a】



【도 10b】



【도 10c】

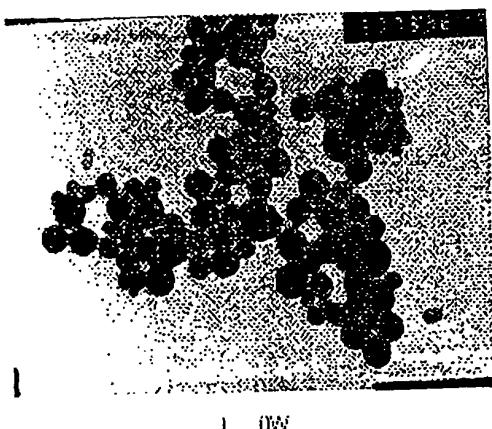


1019990002613

1999/11/19

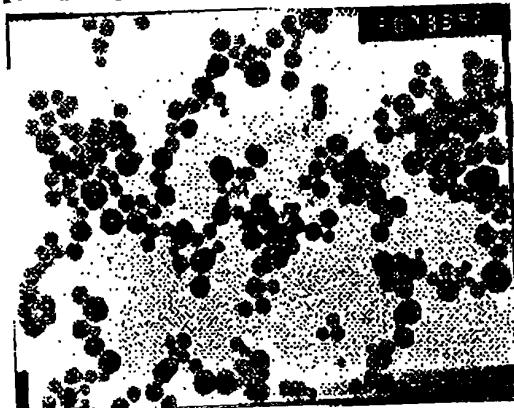
【도 11a】

↑ 100nm



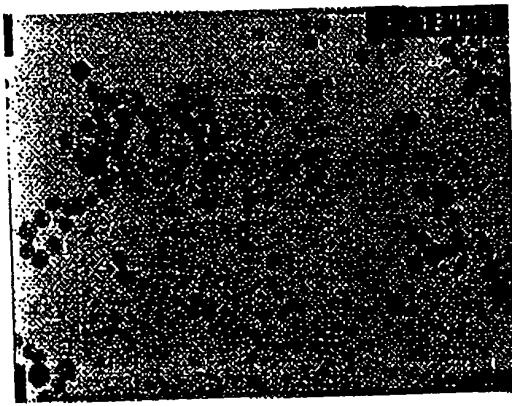
1 - 0W

【도 11b】



1 - 550W

【도 11c】

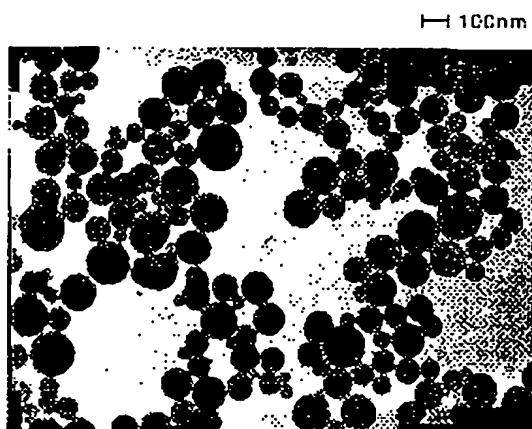


1 - 1.1μm

1019990002613

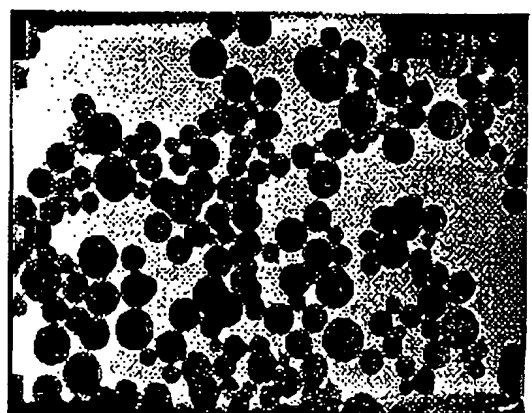
1999/11/19

【도 12a】



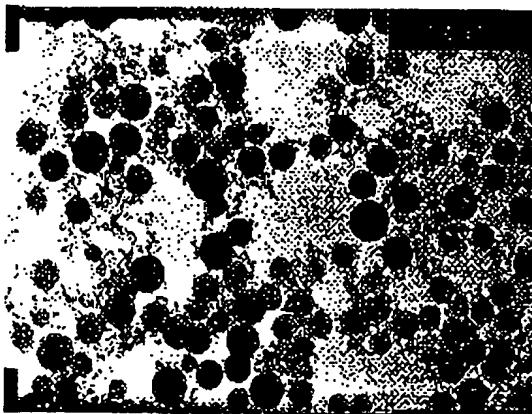
1 - 0W

【도 12b】



1 - 760W

【도 12c】

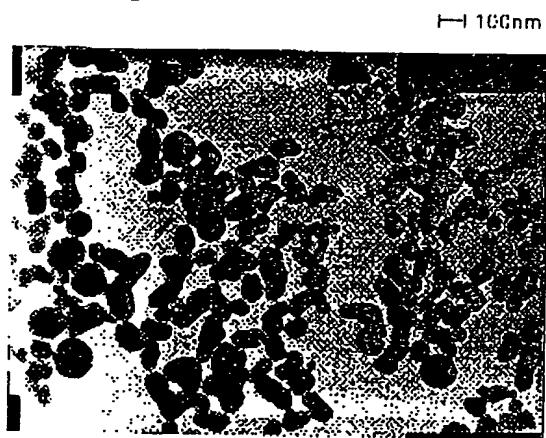


1 - 1900W

1019990002613

1999/11/19

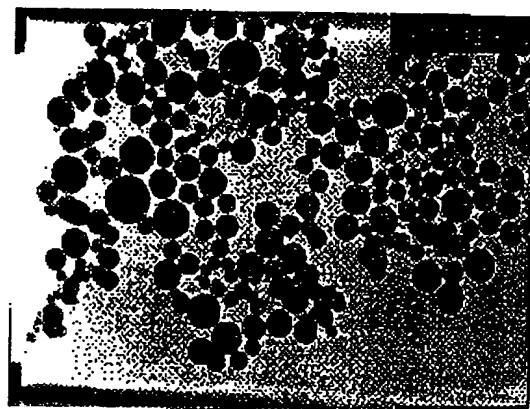
【도 13a】



I - CW

100nm

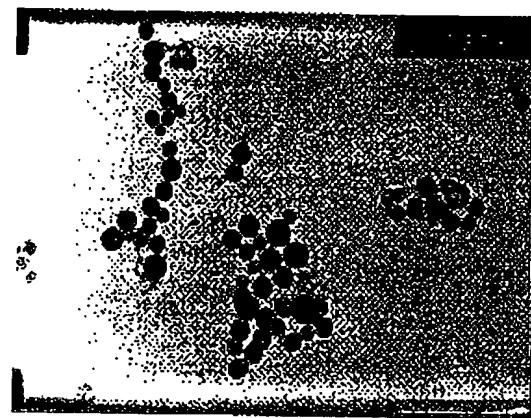
【도 13b】



I - CW

250nm

【도 13c】



I - CW

350nm